



TITLE:

ナトリウムクラスターイオンの衝突過程とダイナミクス(原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性,研究会報告)

AUTHOR(S):

野々瀬, 真司; 田中, 秀樹; 水野, 智之; 廣川, 淳; 近藤, 保

---

CITATION:

野々瀬, 真司 ...[et al]. ナトリウムクラスターイオンの衝突過程とダイナミクス(原子核とマイクロクラスターの類似性と異質性,研究会報告). 物性研究 1996, 65(6): 930-934

ISSUE DATE:

1996-03-20

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/95689>

RIGHT:

# ナトリウムクラスターイオンの 衝突過程とダイナミクス

(東大理) 野々瀬真司、田中秀樹、水野智之、廣川 淳、近藤 保

## 【序】

クラスターと原子、分子との衝突過程では、クラスターの持つ小数多体系としての性質を反映した特異な反応過程が見いだされることが期待される。その性質はクラスターのサイズや衝突エネルギーに依存して大きく変化する。我々は、8極子イオンガイド付の2重質量分析計を用いたクラスターイオン衝突反応装置を製作し、クラスターイオンの衝突過程を追跡する実験を展開している。まず第一に、クラスターの衝突過程に関する基本的な描像を確立するために、 $\text{Ar}_n^+$ など構造が単純なファンデルワールスクラスターイオンについて研究した<sup>1-4)</sup>。一方、アルカリ金属のクラスターでは価電子が非局在化しているために、ファンデルワールスクラスターの衝突過程とは著しく違った特徴を持っていると考えられる。すなわち、衝突によるクラスターの構造の変形によって、電子構造が大きく変化的ことが予想される。このような点に着目し、我々はナトリウムクラスターイオン、 $\text{Na}_n^+$ 、と希ガス原子との衝突過程について研究した。クラスターイオンのサイズを選別しそのクラスターイオンの衝突エネルギーを制御しながらHe、Neなどの希ガス原子と衝突させ、絶対反応断面積および生成イオンの分布を測定し、その反応過程について考察した。

## 【実験】

実験装置の概略図を図1に示す。金属ナトリウムを加熱蒸発させて生成したナトリウム蒸気を10Torr程度のArフロー中で凝縮させ、ナトリウムクラスターを生成した。これを真空中に噴出し、電子衝撃によってイオン化した後、ナトリウムクラスターイオン、 $\text{Na}_n^+$ 、を生成した。これを四重極質量分析計を用いて特定のサイズのみを選別し、8極子イオンガイドへ導いた。イオンガイドの一部を衝突室で取り囲み、その中でサイズ選別した $\text{Na}_n^+$ と標的原子とを衝突させた。衝突反応によって生成した娘イオンを電場磁場型質量分析器によって検出した。

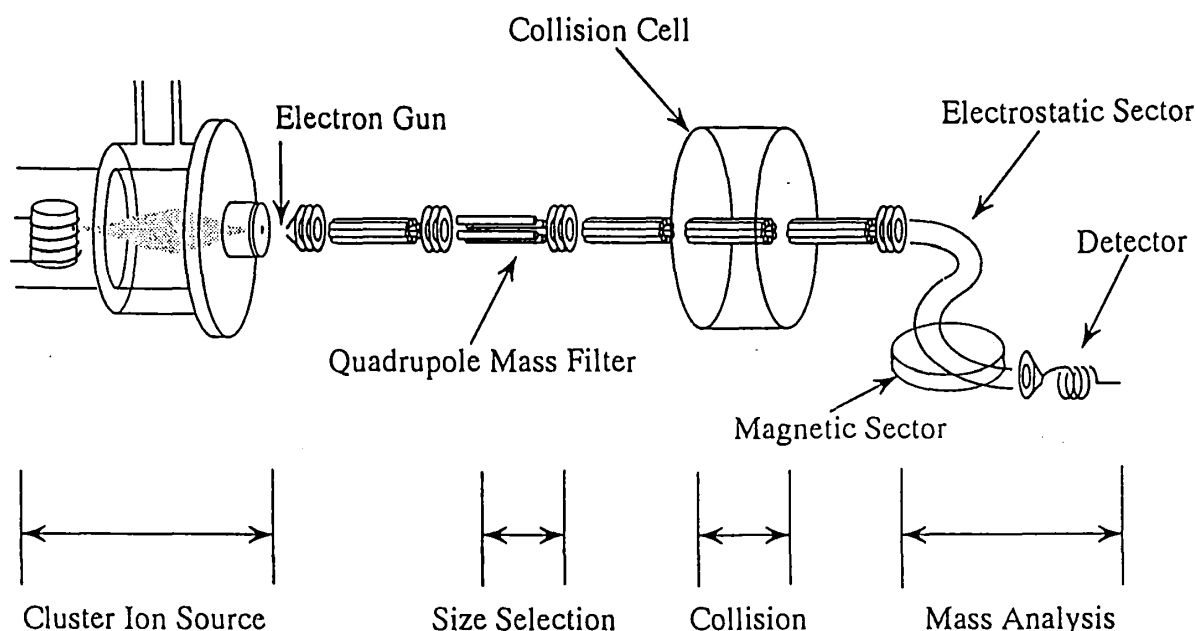


図1. 実験装置の概略図。

### 【結果と考察】

$\text{Na}_n^+$ と希ガス原子との衝突では、 $\text{Na}$ および $\text{Na}_2$ がクラスターイオンから解離生成する過程が観測された。 $\text{Na}_9^+$ と $\text{He}$ との衝突について、 $\text{Na}$ および $\text{Na}_2$ が解離する過程の部分反応断面積の衝突エネルギー（重心座標系）依存性を図2に示す。衝突エネルギーが $0.8 \pm 0.1 \text{ eV}$ よりも大きくなるとこれらの反応断面積が同時に増加し始める。したがって $\text{Na}$ と $\text{Na}_2$ の解離エネルギーはほぼ等しいと思われる。 $1 \text{ eV}$ 以下の衝突エネルギーでは $\text{Na}$ の生成する断面積と $\text{Na}_2$ の生成する断面積の比は約1 : 3である。ところが、衝突エネルギーの増加にともなって、 $\text{Na}$ の生成する断面積は緩やかに増加しやがて減少した。一方、 $\text{Na}_2$ の生成する断面積は急激に増加した。このことから、衝突エネルギーの増加によって、 $\text{Na}_2$ の解離生成過程が促進され、 $\text{Na}$ の解離生成過程が抑制される傾向がある。以上の結果は、価電子の対相互作用が解離過程において中心的な役割を果たしていること、衝突励起によるクラスターの変形によって対相互作用が大きくなり、価電子がクラスター中で対を作ることによって、 $\text{Na}_2$ の解離生成反応が進行していることを示し

ている。

一方、電子的に開殻な奇数サイズのクラスターイオン ( $\text{Na}_5^+$ 、 $\text{Na}_7^+$  など) では  $\text{Na}_2$  の生成のみが観測され、偶数サイズのクラスターイオン ( $\text{Na}_6^+$ 、 $\text{Na}_8^+$  など) では  $\text{Na}$  の生成のみが観測された。これらの実験事実も価電子の対相互作用によって説明される。

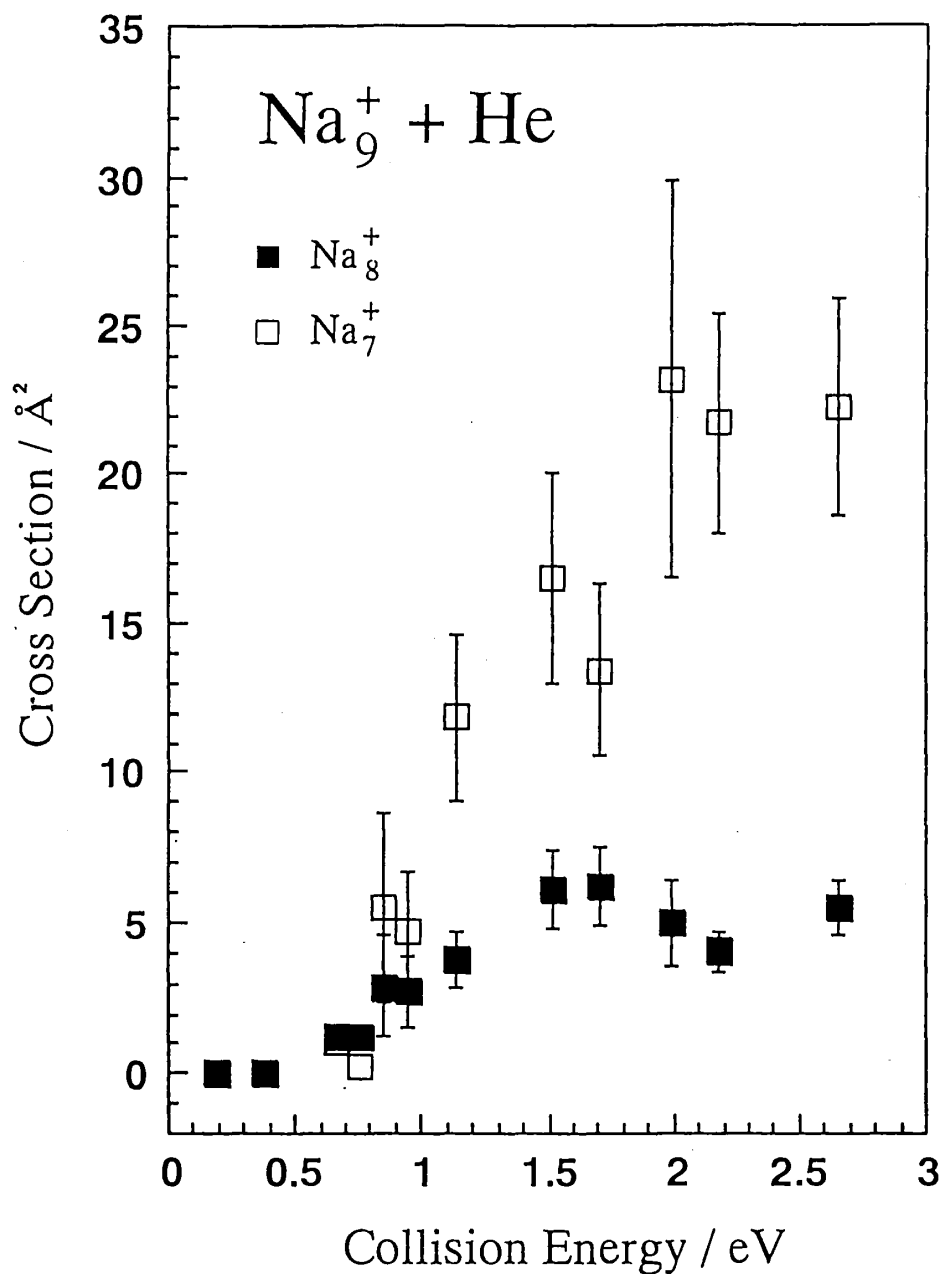


図2.  $\text{He}$  との衝突によって、 $\text{Na}_9^+$  から  $\text{Na}$  または  $\text{Na}_2$  が解離生成する絶対反応断面積を、衝突エネルギー（重心座標系）の関数として示す。白い四角、黒い四角はそれぞれ  $\text{Na}_2$  または  $\text{Na}$  が生成する反応断面積を表わす。

$\text{Na}_n^+$ と $\text{Ne}$ との衝突における全反応断面積をクラスターサイズの関数として図3に示す。ここで、衝突エネルギーは重心系で10 eVである。反応断面積はクラスターサイズ増加に伴ってサイズの約2/3乗に比例して増加した。固体 $\text{Na}$ の密度より見積った幾何学的な衝突断面積の計算値をも図示した。実際の反応断面積が幾何学的断面積よりもかなり小さいことから、 $\text{Na}_n^+$ の衝突反応では掠り衝突の場合では反応が起こらないことが示唆される。一方、 $\text{Ar}_n^+$ と $\text{He}$ ,  $\text{Ne}$ ,  $^{36}\text{Ar}$ ,  $\text{Kr}$ などの希ガス原子との衝突反応断面積の実験値は幾何学的断面積の計算値とほぼ一致した。すなわちこれらの衝突反応では、クラスターと標的原子とが近傍を掠って通り過ぎるような衝突の場合でも反応が起こっていることになる<sup>1-4)</sup>。

$\text{Na}_9^+$ と $\text{He}$ との衝突における全反応断面積を衝突エネルギーの関数として図4に示す。衝突エネルギーが0.8 eV以上では衝突エネルギーの増加にともなって反応断面積が急激に増加し、衝突エネルギーが4 eV付近で断面積が飽和するという傾向がみられた。この結果は、標的原子がクラスターを構成するある1個の原子と衝突し、衝突の瞬間に他の構成原子はスペクテーターとして振舞うことを仮定したモデルによって説明された。

#### 【文献】

- (1) "Low Energy Cluster Ion-Atom Collision: Collisional Energy Transfer and Complex Formation of  $\text{Ar}_n^+$  with  $^{36}\text{Ar}$ "  
M. Ichihashi, S. Nonose, T. Nagata and T. Kondow,  
J. Chem. Phys., 100 6458-6463 (1994).
- (2) "Collision-Induced Reaction of  $(\text{CH}_3\text{OH})_n\text{H}^+$  with Rare Gas Atoms"  
S. Nonose, H. Tanaka, T. Nagata and T. Kondow,  
J. Phys. Chem., 98 8866-8869 (1994).
- (3) "Collisional Process Involving Atomic Cluster Ions"  
J. Hirokawa, M. Ichihashi, S. Nonose and T. Kondow,  
Z. Phys. D, 31 187-189 (1994).
- (4) "Dissociation Dynamics of  $\text{Ar}_n^+$  ( $n = 3-16$ ) in Collision with  $\text{He}$  and  $\text{Ne}$ " J. Hirokawa, M. Ichihashi, S. Nonose, T. Tahara, T. Nagata and T. Kondow, J. Chem. Phys., 101 6625-6631 (1994).

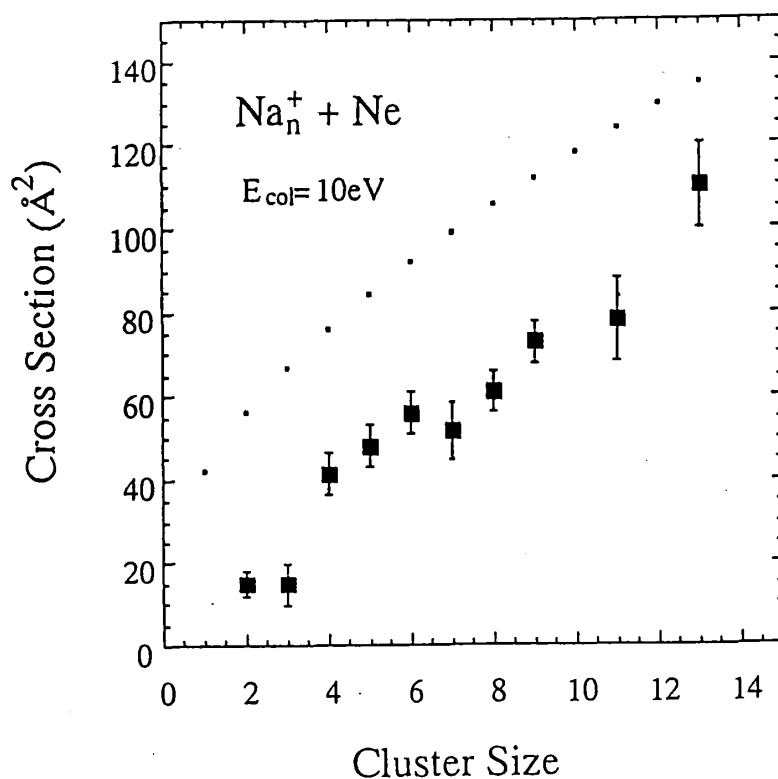


図3.  $\text{Ne}$  との衝突によって、 $\text{Na}_n^+$  から  $\text{Na}$  または  $\text{Na}_2$  が解離生成する全反応断面積を、クラスターサイズの関数として示す。

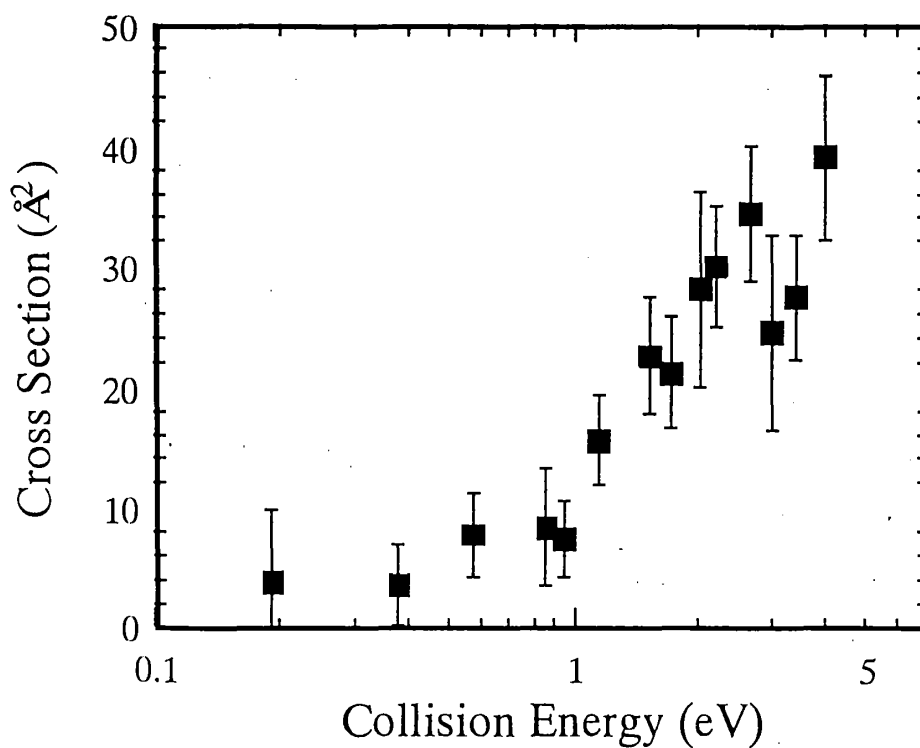


図4.  $\text{He}$  との衝突によって、 $\text{Na}_9^+$  から  $\text{Na}$  または  $\text{Na}_2$  が解離生成する全反応断面積を、衝突エネルギー（重心座標系）の関数として示す。